

УДК 543.544

Теория хроматографии для колонок переменной конфигурации .

© 2000г. А.Г.Прудковский

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского

Российской академии наук

117975 Москва, ул.Косыгина,19

Поступила в редакцию 16.07.99г.

Теория ионной хроматографии , разработанная нами ранее , обобщена на случай колонок переменной конфигурации . Полученные результаты применены для расчета эффективности хроматографии на конусных колонках .

В работе [1] развита теория ионной хроматографии для системы , состоящей из нескольких хроматографических колонок , причём все параметры колонок предполагаются изотропными по длине и постоянными по времени . Эти условия соответствуют существующим условиям экспериментов в ионной хроматографии , однако , формулы работы [1] , могут быть обобщены на более сложный случай - случай колонок с переменными по пространству и времени свойствами . Такая теория может , например , описать хроматографический процесс в колонках переменного сечения или процесс в колонке с сорбентом , сорбирующие свойства которого плавно меняются по времени .

Итак , проведем математическое исследование задачи о поведении компонента пробы в хроматографической системе общего типа . Так же , как в работе [1] запишем систему уравнений, моделирующую процесс прохождения пробы через сорбционную колонку :

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = \frac{\Gamma_i \cdot C_i - a_i}{\theta_i} ; \quad (1)$$

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} + V \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial a_i}{\partial t} = D_{li} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} ;$$

$$C_i|_{x=0} = \frac{M_i}{W \sqrt{\pi \sigma_0}} \exp\left(-\frac{t^2}{\sigma_0}\right) ; a_i|_{x=0} = (\Gamma_i \cdot C_i)|_{x=0} ;$$

где a_i, C_i - концентрации i -го компонента в неподвижной и подвижной фазах соответственно ; θ_i — время взаимодействия i -го компонента с зерном сорбента ; Γ_i — равновесный коэффициент распределения компонента ; ε — порозность сорбционной колонки ; V — скорость элюента в колонке при отсутствии сорбента $V=W/s$; W — расход элюента , s — площадь поперечного сечения колонки ; D_{li} — коэффициент продольной дисперсии пробы ; σ_0 — параметр , характеризующий ширину начального распределения пробы ; M_i — количество i -ого компонента пробы .

В отличие от [1] будем считать все параметры колонки функциями от продольной координаты x и времени t .

В работе [1] показано , что решение задачи (1) может быть выражено через аддитивные (по элементам хроматографической системы) параметры : сечение σ_i и время прохождения пика пробы t_i . Аддитивность всех формул работы [1] позволяет нам

записать решение и для колонки переменной конфигурации, для чего достаточно разбить её по длине на элементарные участки, на каждом участке применить формулы работы [1] и получившиеся суммы заменить интегралами. Так, движение i -ого пика $x_i(t)$ будет управляться уравнением:

$$\frac{dx_i}{dt} = V_i(x, t); V_i(x, t) = \frac{V(x, t)}{\varepsilon(x, t) + \Gamma_i(x, t)} \quad (2)$$

Амплитуду i -ого пика можно определить по формулам:

$$C_i(x, t) = \frac{M_i}{W \sqrt{\pi \sigma_i(t_i(x))}} \cdot \exp \left[-\frac{(t_i(x) - t)^2}{\sigma_i(t_i(x))} \right]; a_i = C_i \cdot \Gamma_i \quad (3)$$

где: $t_i(x)$ - функция обратная к $x_i(t)$, $\sigma_i = \sigma_{si} + \sigma_{li} + \delta\sigma_i + \sigma_0$ - кинетическое сечение i -ого пика:

$$\sigma_{si} = \int_0^t \frac{4\Gamma_i \theta_i}{(\varepsilon + \Gamma_i)} \cdot dt \quad \text{— сечение взаимодействия } i\text{-ого}$$

компонента пробы с сорбентом,

$$\sigma_{li} = \int_0^t \frac{4D_{li}}{V_i^2 \cdot (\varepsilon + \Gamma_i)} \cdot dt \quad \text{— сечение продольной дисперсии,}$$

$$\delta\sigma_i = \int_0^t \frac{\Delta_i^2 \cdot d \cdot dt}{V_i \cdot \ln 2} \quad \text{— сечение случайных}$$

неоднородностей зёрен сорбента, Δ_i - относительная вариация

величины $(\Gamma_i + \varepsilon)$: $\Delta_i = \frac{\delta(\Gamma_i + \varepsilon)}{\Gamma_i + \varepsilon}$, d - средний диаметр зёрен

сорбента. Все подынтегральные выражения есть функции от

$(x_i(t), t)$. В реальных колонках, как показано в работе [1],

возможно ещё так называемое емкостное размытие, которое

приводит к разбросу времени выхода пика δt_i , максимальную величину которого можно оценить по формуле :

$$\delta t_i(x) = \int_0^t \frac{\Delta_i \sqrt{d}}{\sqrt{x}} \cdot dt \quad .$$

На основании полученных в данной работе формул нами была создана программа для ЭВМ по определению эффективности ионной хроматографии для конусных разделительных колонок . Было получено , что максимум эффективности процесса достигается на колонках , расширяющихся от начала к концу на 10% - 40% в зависимости от конкретных условий эксперимента . При этом эффективность , измеренная как число теоретических тарелок за единицу времени анализа , превысила эффективность системы , использующей цилиндрические колонки , на ~ 10% -20% .

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 99-33-32771).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прудковский А.Г., Долгоносов А.М., Теория ионной хроматографии: универсальный подход к описанию параметров пика, *Журн. аналит. химии*, 1999, т.54, №2, с.118-122

**The Theory of Chromatography
for variable configuration columns**

A.G. Prudkovskii

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry ,
Russian Academy of Sciences ,
ul.Kosygina 19 , Moscow , 117975 Russia

The earlier developed theory of ion chromatography is generalized to the case of variable configuration columns . The results obtained have been applied to calculation of the chromatography efficiency in cones columns .